

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-138561  
 (43)Date of publication of application : 30.05.1995

(51)Int.Cl. C09K 11/06  
 H05B 33/14

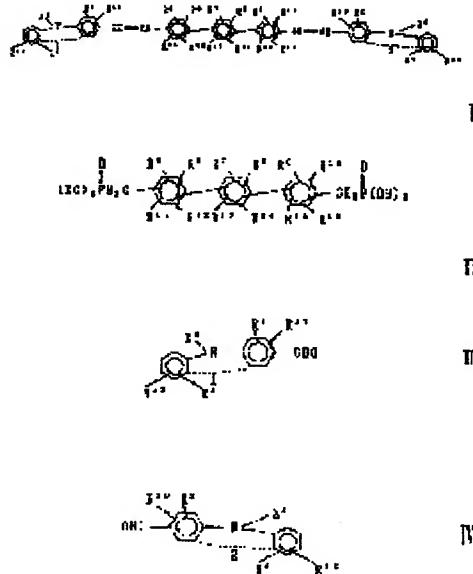
(21)Application number : 05-288353 (71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD  
 (22)Date of filing : 17.11.1993 (72)Inventor : AZUMA HISAHIRO  
 HOSOKAWA CHISHIO  
 KUSUMOTO TADASHI

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the element containing a compound having excellent hole transport properties, being resistant to crystallization even when made into an element and having good heat stability, and being excellent in film thinness by using a styryl compound of a specified structure.

CONSTITUTION: A styryl compound of a terphenylene derivative, represented by formula I (wherein R1 to R20 are each H, halogen, 1-6C alkyl, alkoxy, 6-18C aryloxy, phenyl, amino, substituted amino or hydroxyl, provided that any two adjoining members of them may be combined with each other to form a five- or six-membered ring; Z1 and Z2 are each H, 1-6C alkyl, 6-20C aryl, 7-20C aralkyl or a bond to the adjacent benzene ring, and dotted lines 1 and 2 represent that the related groups may be combined with each other to form a heterocyclic structure) is used for the luminous layer, hole injection and transport layer, etc., of an organic electroluminescent element. A compound of formula I can be obtained, for example, by condensing a phosphonic ester of formula II with an aldehyde compound of formula III or IV in the presence of a base.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.04.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-138561

(43)公開日 平成7年(1995)5月30日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 9 K 11/06  
H 0 5 B 33/14

識別記号 庁内整理番号  
Z 9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全26頁)

(21)出願番号	特願平5-288353	(71)出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成5年(1993)11月17日	(72)発明者	東 久洋 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(72)発明者	細川 地潮 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(72)発明者	楠本 正 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(74)代理人	弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

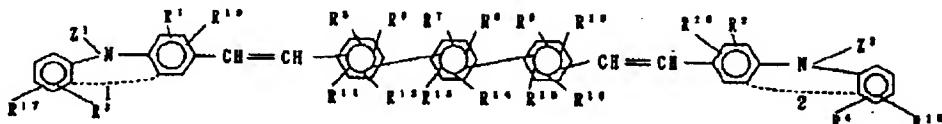
(57)【要約】

【目的】 正孔輸送性に優れるとともに、素子化しても  
結晶化することのない熱安定性の良好な化合物を含有す  
る薄膜性に優れる有機エレクトロルミネッセンス素子を\*

\* 提供すること。

【構成】 一般式(I)

【化1】



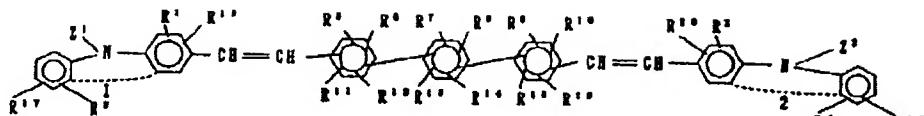
... (I)

〔式中の各記号は明細書に記載のとおりである。〕で表  
されるターフェニレン誘導体のスチリル化合物を含有す  
ることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子  
である。

1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 一般式(I)



\*【化1】

\*

2

... (1)

〔式中、R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、置換アミノ基又は水酸基を示し、またその中の隣接する2つが、たがいに結合して飽和若しくは不飽和の5員環又は6員環を形成してもよく、さらにR<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>、R<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>とR<sup>15</sup>は、たがいに結合して飽和若しくは不飽和の5員環又は6員環を形成してもよい。Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、置換基を有する若しくは有しない炭素数6～20のアリール基、置換基を有する若しくは有しない炭素数7～20のアラルキル基又は隣接するベンゼン環に結合する結合手を示す。また、該置換基とは炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。点線1及び2はそれぞれ連結することにより複素環構造をとりうることを示す。〕で表されるターフェニレン誘導体のスチリル化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 一般式(I)で表されるスチリル化合物を一対の電極間に挟持してなる請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 発光層が一般式(I)で表されるスチリル化合物からなるものである請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 正孔注入輸送層が一般式(I)で表されるスチリル化合物からなり、かつ一般式(I)において、R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>の中の少なくとも一つが、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、置換アミノ基、水酸基又はハロゲン原子である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、EL素子と略記する。）に関する。さらに詳しくは、正孔輸送性に優れるとともに、素子化しても結晶化することのない熱安定性の良好な特

10 定構造のスチリルアミン化合物を含有する薄膜性に優れた有機EL素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 電界発光を利用したEL素子は、自己発光のため視認性が高く、また完全固体素子であるため耐衝撃性に優れるという特徴を有しており、薄型ディスプレイ素子、液晶ディスプレイのパックライト、平面光源などに用いられている。現在実用化されているEL素子は、分散型EL素子である。この分散型EL素子は、数10V、10kHz以上の交流電圧を必要とするため駆動回路が複雑である上、製造コストが高く、かつ輝度や耐久性が不充分であるなどの欠点を有している。

【0003】 一方、有機薄膜EL素子は、駆動電圧が10V程度まで低下させることができ、高輝度に発光するため近年盛んに研究が行われ、多くの有機薄膜EL素子が開発されており、例えば、「Appl. Phys. Lett.」第151巻、第913～915ページ（1987年）、特開昭59-194393号公報、米国特許第4,539,507号明細書、特開昭63-295695号公報、米国特許第4,720,432号明細書、特開昭63-264692号公報などが報告又は提案されている。これらにおいては、陽極、正孔注入輸送層、発光層及び陰極からなる電界発光素子が開示されており、具体的には、正孔注入輸送材料として芳香族第三級アミンが、また発光材料としてアルミニウムキレート錯体が代表的な例として挙げられている。また、この他にも正孔輸送性の発光材料も知られており、このようなものの代表例として、トリフェニルアミン骨格を有するスチリルアミン化合物を挙げることができる。具体的な例としては、特開平3-35083号公報、特開平3-54289号公報、特開平3-163188号公報、特開平3-200889号公報、特開平4-348183号公報などに記載されているものが挙げられる。しかしながら、これらの化合物は正孔輸送性に優れているものの、結晶化しやすく、薄膜性に優れる有機EL素子が得られにくいという欠点を有している。

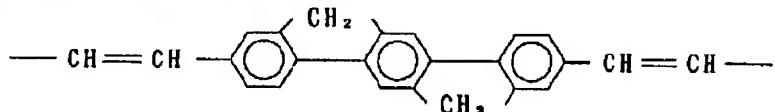
## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情のもとで、正孔輸送性に優れるとともに、素子化しても結晶化することのない熱安定性の良好な化合物を含有する薄膜性に優れた有機EL素子を提供することを目的とする。

的としてなされたものである。

## 【0005】

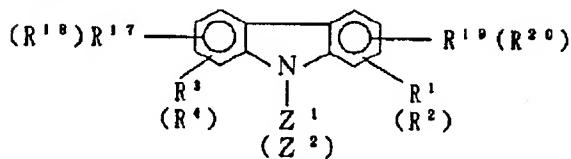
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する有機EL素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定構造のターフェニレン誘導体のスチリル化合物を発光層や正孔注入輸送層などに用いること\*



【0007】(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、置換アミノ基又は水酸基を示し、またその中の隣接する2つがたがいに結合して飽和若しくは不飽和の5員環又は6員環を形成してもよく、さらにR<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>、R<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>とR<sup>15</sup>は、たがいに結合して飽和若しくは不飽和の5員環又は6員環を形成してもよい。Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、置換基を有する若しくは有しない炭素数6～20のアリール基、置換基を有する若しくは有しない炭素数7～20のアラルキル基又は隣接するベンゼン環に結合する結合手を示す。また、該置換基とは炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。点線1及び2はそれぞれ連結することにより複素環構造をとりうることを示す。)で表されるターフェニレン誘導体のスチリル化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。本発明の有機EL素子においては、一般式(I)

## 【0008】

## 【化3】

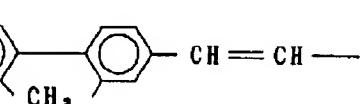


【0009】(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、置換アミノ基又は水酸基を示す。該炭素数1～6のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、

\*により、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、一般式(I)

## 【0006】

## 【化2】

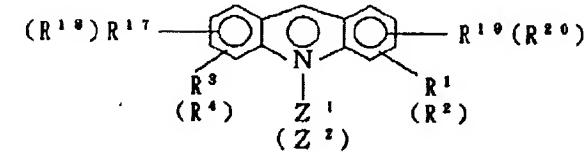


s e c - ブチル基、t - ブチル基、イソベンチル基、t - ペンチル基、ネオベンチル基、n - ヘキシル基、イソヘキシル基などが、炭素数1～6のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n - ブロボキシ基、イソブロボキシ基、n - ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、s e c - ブチルオキシ基、イソベンチルオキシ基、t - ペンチルオキシ基、n - ヘキシルオキシ基などが、炭素数6～18のアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基やナフチルオキシ基などが挙げられる。また、置換アミノ基としては、例えばジメチルアミノ基、メチルアミノ基、アニリノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

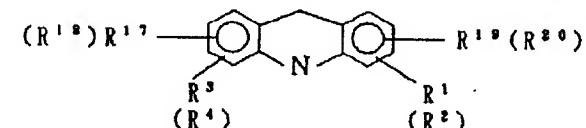
【0010】また、該R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>は、その中の隣接する2つがたがいに結合して飽和若しくは不飽和の5員環又は6員環を形成してもよく、さらにR<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>、R<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>とR<sup>15</sup>は、たがいに結合して飽和若しくは不飽和の5員環又は6員環を形成してもよい。例えばR<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>及びR<sup>14</sup>とR<sup>15</sup>が、たがいに結合して飽和5員環を形成する場合には、

## 【0011】

## 【化4】



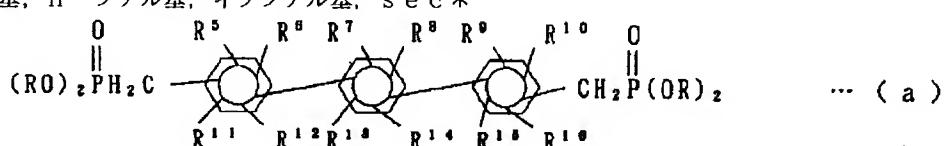
又は



【0012】(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>のいずれでもよい。この一般式(I)で表されるスチリルアミン化合物を正孔注入輸送層に用いる場合は、特にR<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>の中の少なくとも一つが、水素原子以外のもの、すなわち炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、置換アミノ

基、水酸基又はハロゲン原子であるものが好適である。

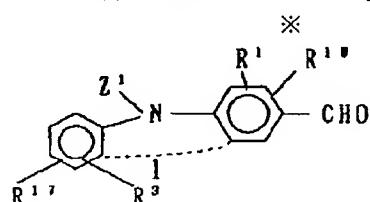
【0013】 $Z^1$  及び  $Z^2$  は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、置換基を有する若しくは有しない炭素数6～20のアリール基、置換基を有する若しくは有しない炭素数7～20のアラルキル基又は隣接するベンゼン環に結合する結合手を示す。該炭素数1～6のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 $n$ -ブロビル基、イソブロビル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、ネオベンチル基、 $n$ -ヘキシル基、イソヘキシル基などが、該炭素数6～20のアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基、ターフェニル基、アントラニル基、ビレニル基、ペリレニル基などが、該炭素数7～20のアラルキル基としては、例えばベンジル基やフェネチル基などが挙げられる。また、置換基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -ブロビル基、イソブロビル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、sec\*



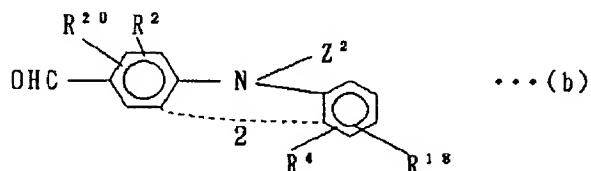
【0015】で表されるカルバゾール環、あるいは

【0016】

※【化6】



又は



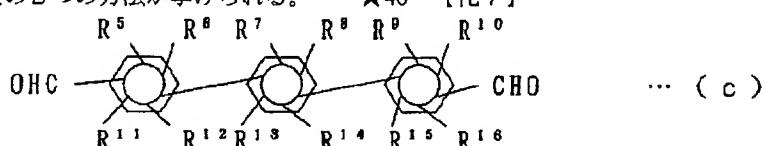
【0017】で表されるアクリジン環構造をとりうることを示す。上記一般式(I)で表されるスチリルアミン化合物は、種々の公知の方法によって製造することができます。具体的には、次の2つの方法が挙げられる。

★(方法1)

一般式(a)

【0018】

★40 【化7】



【0019】〔式中、Rは炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基を示し、R<sup>5</sup>～R<sup>16</sup>は前記と同じである。〕で表されるホスホン酸エステルと、一般式(b)

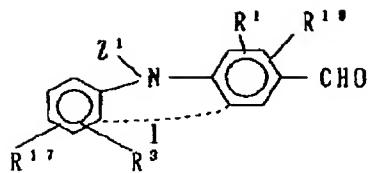
【0020】

【化8】

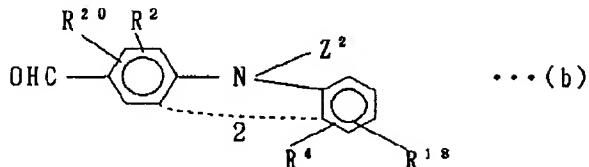
\*-ブチル基、t-ブチル基、イソベンチル基、t-ベンチル基、ネオベンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基などの炭素数1～6のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、イソブロボキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、イソベンチルオキシ基、t-ベンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基などの炭素数6～18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子が挙げられ、これらの置換基は単一でも複数置換されてもよい。さらに、点線1及び2は、それぞれ連結することにより複素環構造、具体的には、

【0014】

【化5】



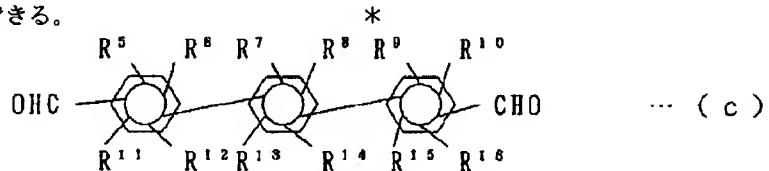
又は



【0021】〔式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>、R<sup>17</sup>～R<sup>20</sup>、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、1及び2は前記と同じである。〕で表されるアルデヒド化合物と、塩基存在下で縮合させる方法 (Wittig反応又はWittig-Horner反応) により製造することができる。  
\* 〔方法2〕  
一般式 (c)

【0022】

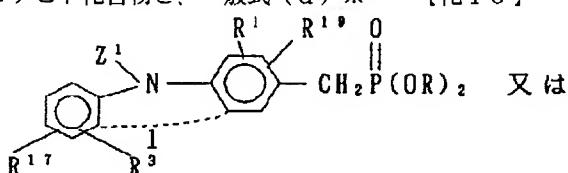
【化9】



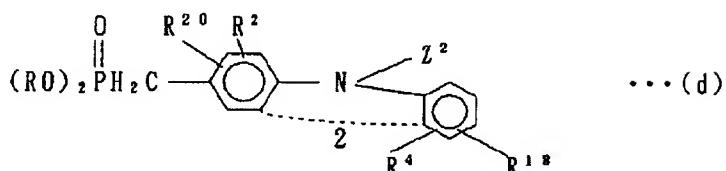
【0023】〔式中、R<sup>5</sup>～R<sup>16</sup>は前記と同じである。〕で表されるジアルデヒド化合物と、一般式 (d) 〔化10〕

※ 【0024】

【化10】



又は



【0025】〔式中、R、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>、R<sup>17</sup>～R<sup>20</sup>、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、1及び2は前記と同じである。〕で表されるホスホン酸エストルと、塩基存在下で縮合させる方法 (Wittig反応又はWittig-Horner反応) により製造することができる。前記製造方法においては、通常反応溶媒が用いられる。該反応溶媒としては、炭化水素類、アルコール類、エーテル類が好ましく、具体的には、メタノール；エタノール；イソブロノール；ブタノール；2-メトキシエタノール；1, 2-ジメトキシエタン；ビス(2-メトキシエチル)エーテル；ジオキサン；テトラヒドロフラン；トルエン；キシレン；ジメチルスルホキシド；N, N-ジメチルホル

ムアミド；N-メチルピロリドン；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジンなどが挙げられる。特に、テトラヒドロフラン及びジメチルスルホキシドが好適である。

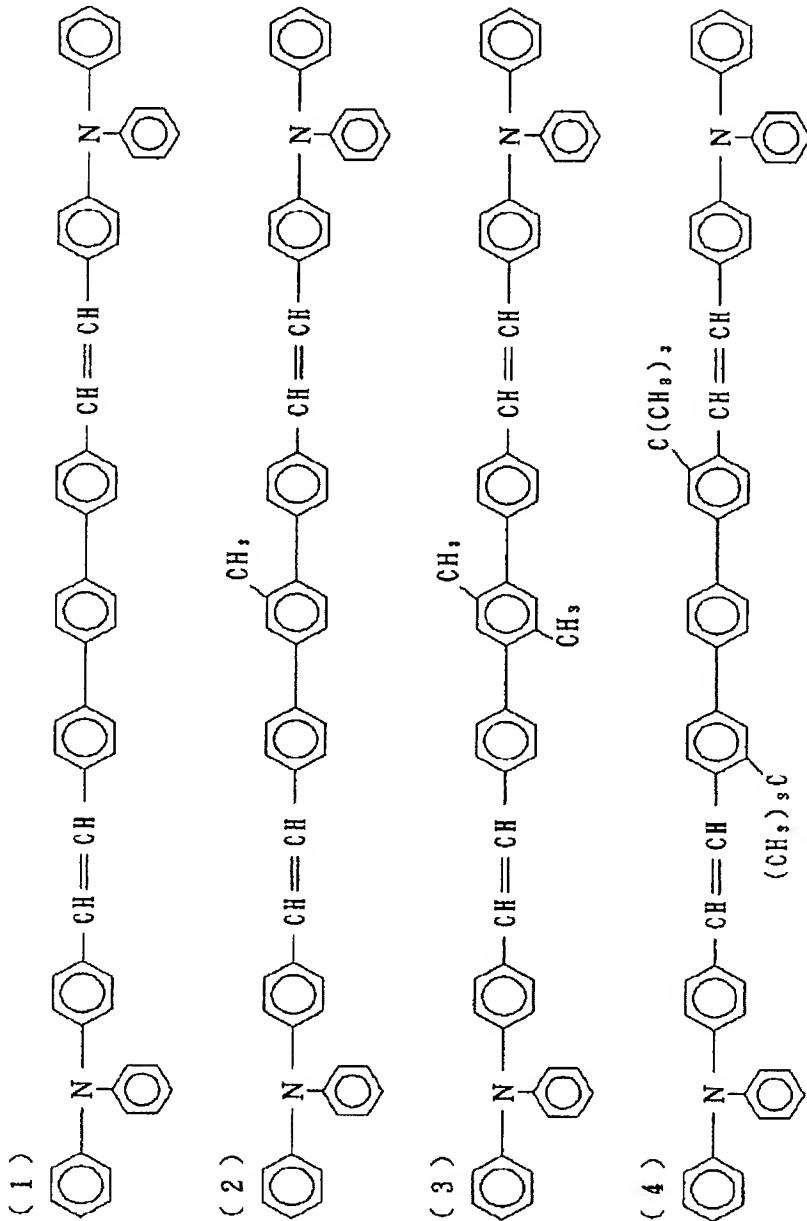
【0026】また、縮合剤として、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムアミド、水素化ナトリウム、n-ブチルリチウム、ナトリウムメチラート、カリウムt-ブトキシドなどが好ましく用いられ、特にn-ブチルリチウム及びカリウムt-ブトキシドが好適である。反応温度は、使用する原料の種類などにより異なり、一概に定めることはできないが、通常は0～100°Cの範囲、好ましくは0°C～室温の範囲で選ばれる。

上記一般式 (I) で表されるスチリルアミン化合物の具

体例としては、以下に示す化合物(1)～(31)を挙げることができるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

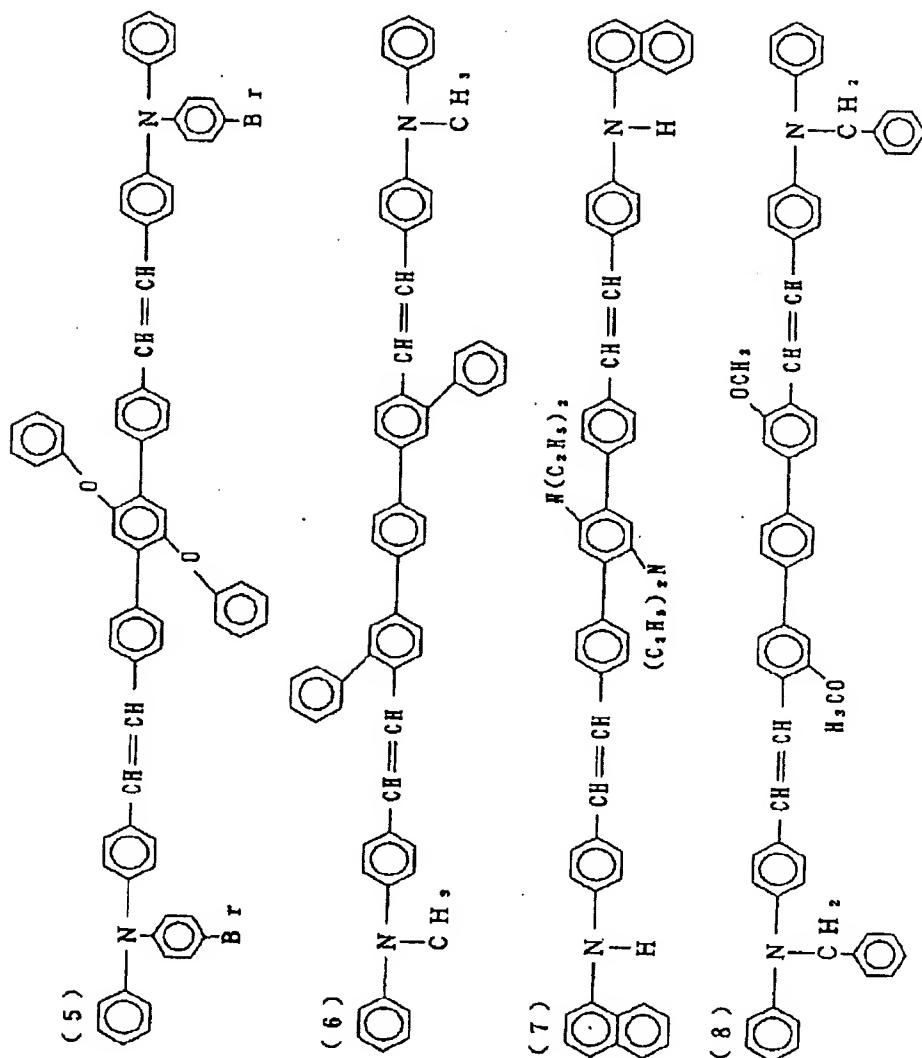
\* [0027]  
【化11】

\*



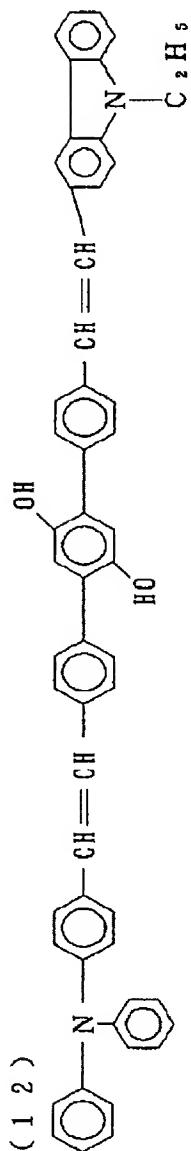
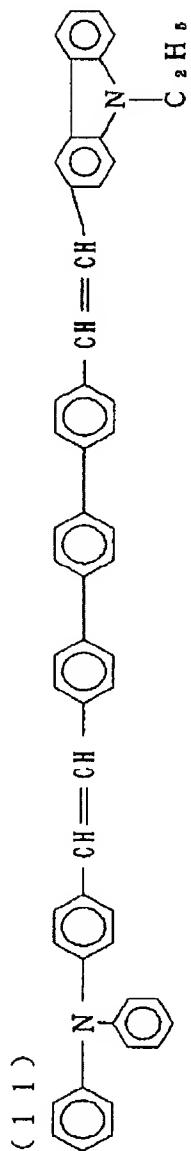
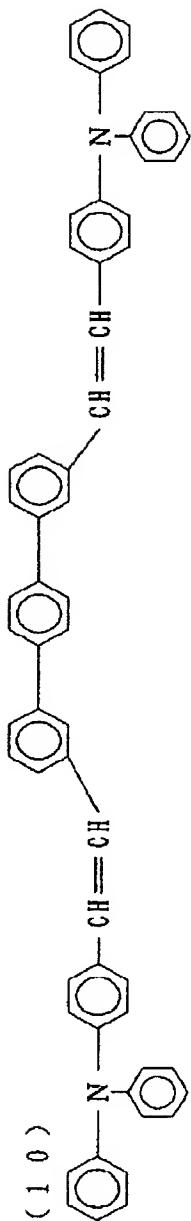
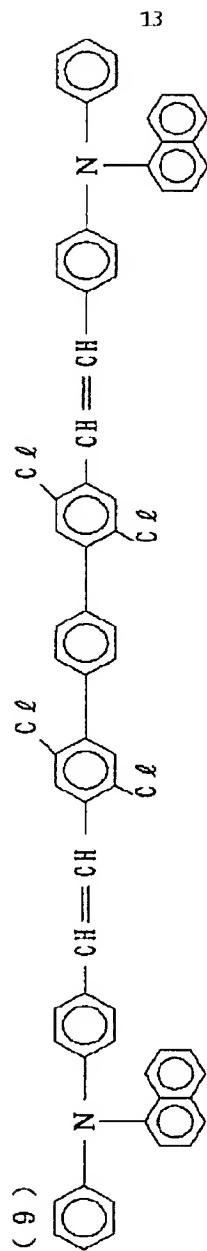
[0028]

【化12】



【0029】

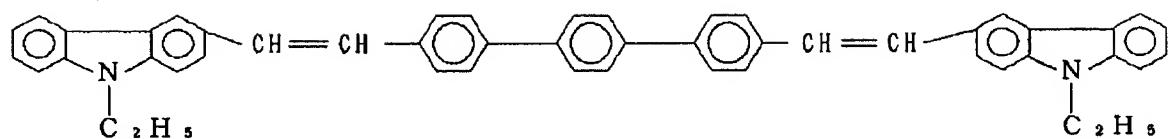
【化13】



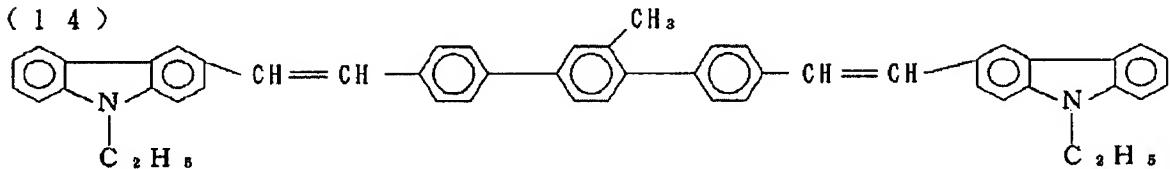
【0030】

【化14】

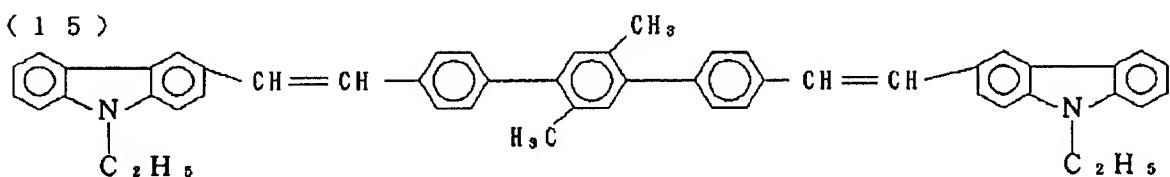
(13)



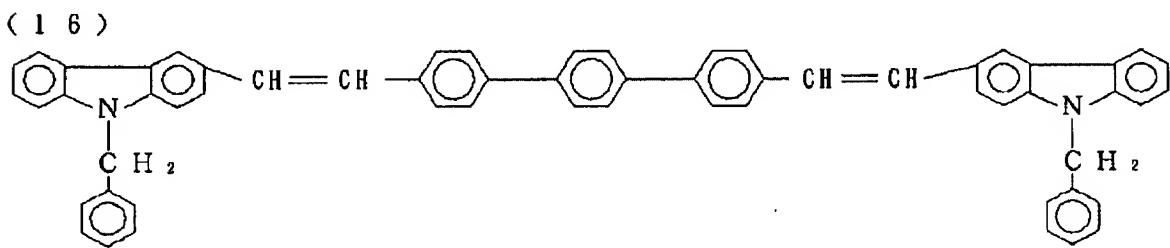
(14)



(15)



(16)



【0031】

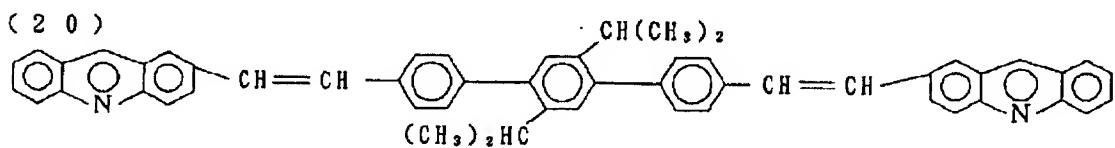
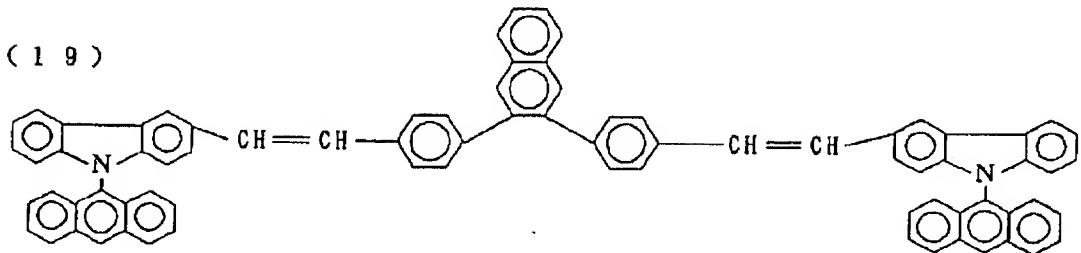
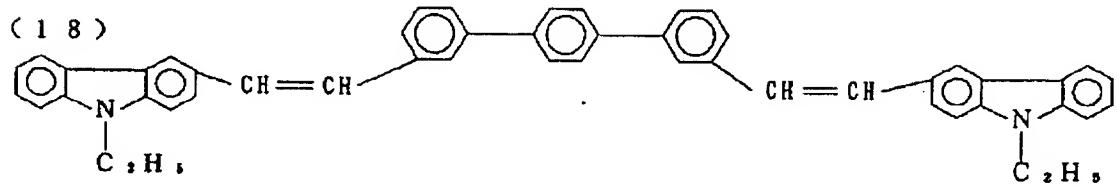
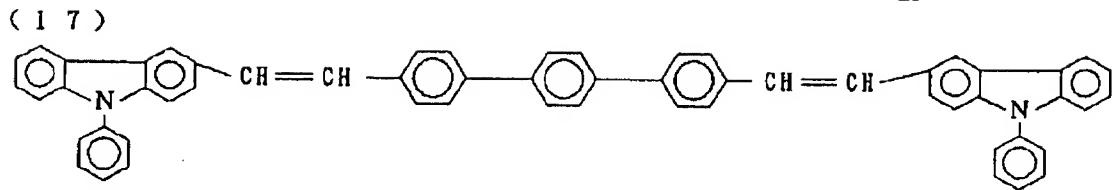
【化15】

(10)

特開平7-138561

18

17



【0032】

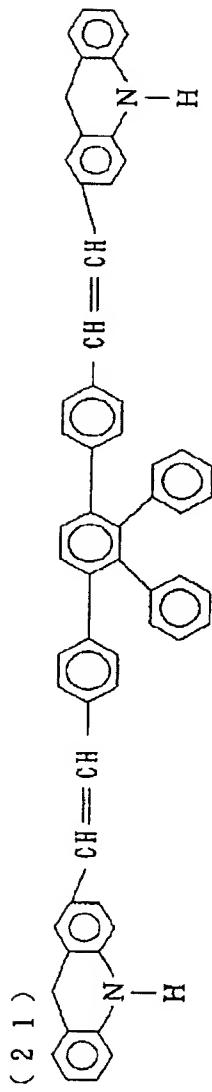
【化16】

19

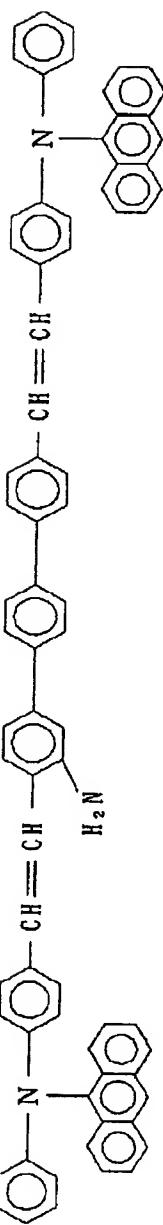
(11)

特開平7-138561

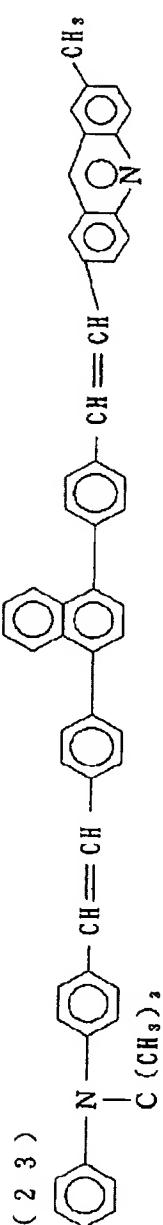
20



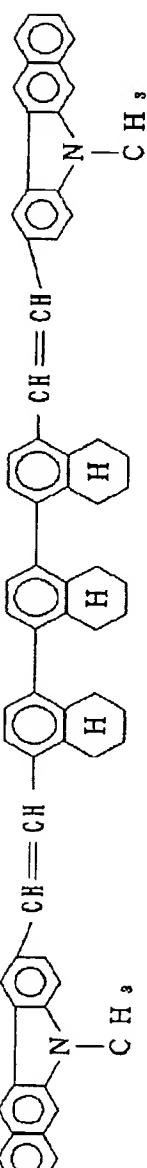
(22)

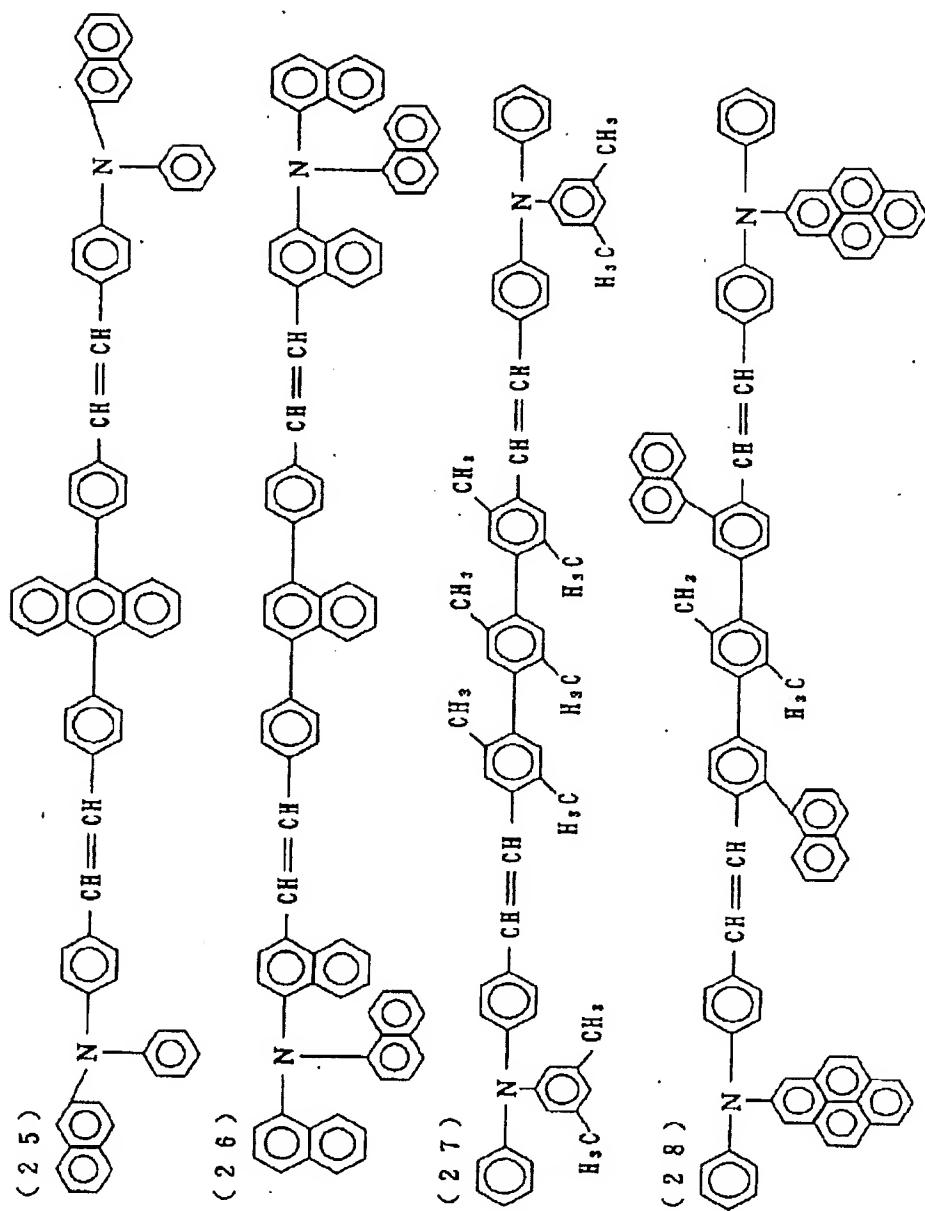


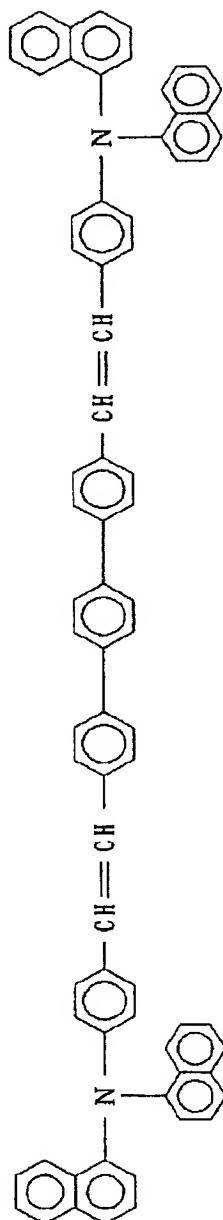
(23)



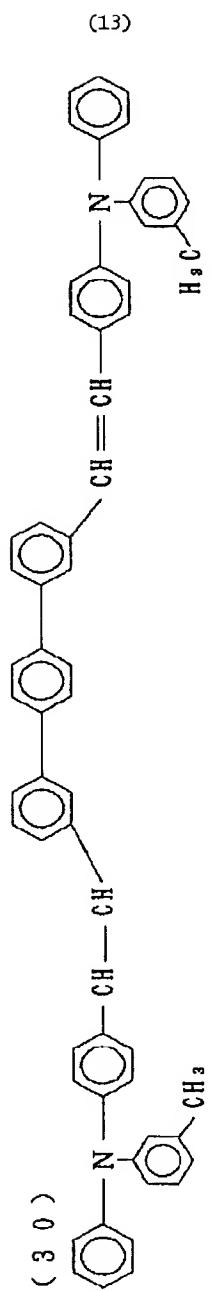
(24)



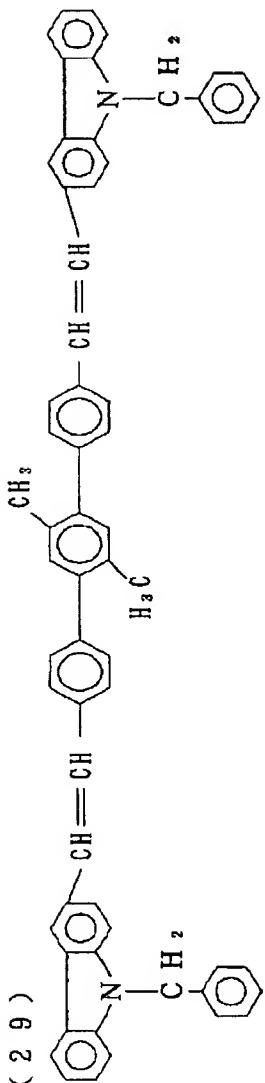




特開平7-138561

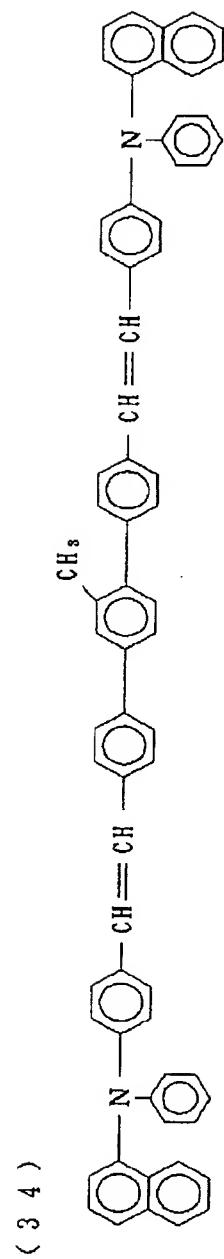
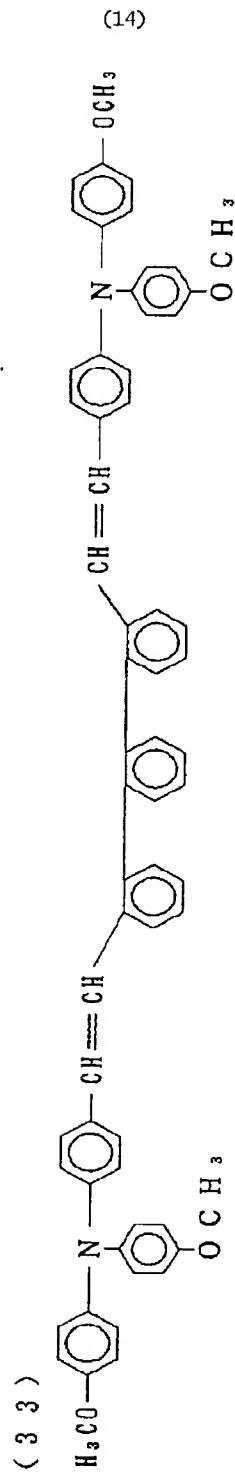
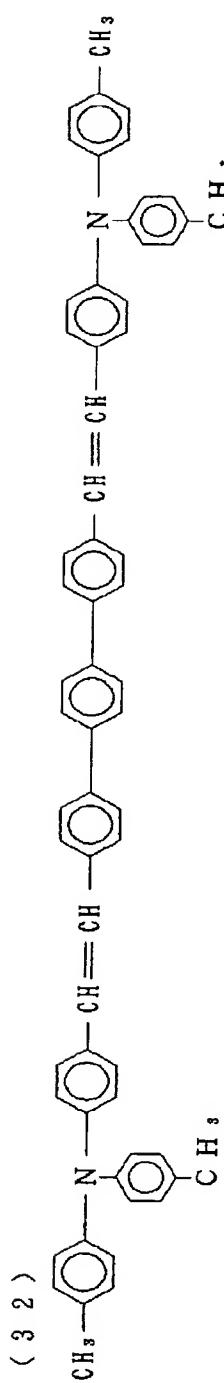


(13)



62

〔0035〕



【0036】このようにして得られた本発明の前記一般式(I)で表されるスチリルアミン化合物は、EL素子における発光材料又は正孔注入輸送材料として有効である。このスチリルアミン化合物を発光層とする場合は、例えば蒸着法、スピニコート法、キャスト法などの公知の方法によって、一般式(I)のスチリルアミン化合物を薄膜化することにより形成することができるが、特に

50

分子堆積膜とすることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶液状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことであり、例えば蒸着膜などを示すが、通常この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは区別することができる。また、該発光層は、特開昭59-194393号公報などに開示されて

いるように、樹脂などの接着剤と該化合物とを、溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンドルコート法などにより薄膜化し、形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、通常5 nmないし5 μmの範囲で選定される。

【0037】このEL素子における発光層は、(1)電界印加時に、陽極又は正孔注入輸送層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、(2)注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。なお、正孔の注入されやすさと、電子の注入されやすさに違いがあつてもよいし、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があつてもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。この発光層に用いる前記一般式(I)で表される化合物は、一般にイオン化エネルギーが6.0 eV程度より小さいので、適当な陽極金属又は陽極化合物を選べば、比較的正孔を注入しやすい。また電子親和力は2.8 eV程度より大きいので、適当な陰極金属又は陰極化合物を選べば、比較的電子を注入しやすい上、電子、正孔の輸送能力も優れている。さらに固体状態の蛍光性が強いため、該化合物やその会合体又は結晶などの電子と正孔の再結晶時に形成された励起状態を光に変換する能力が大きい。

【0038】本発明の化合物を用いたEL素子の構成は、各種の態様があるが、基本的には、一対の電極(陽極と陰極)間に、前記発光層を挟持した構成とし、これに必要に応じて、正孔注入輸送層や電子注入層を介在させればよい。介在方法としては、ポリマーへの混ぜ込みや同時蒸着がある。具体的には、(1)陽極/発光層/陰極、(2)陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極、(3)陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入層/陰極、(4)陽極/発光層/電子注入層/陰極などの構成を挙げることができる。該正孔注入輸送層や電子注入層は、必ずしも必要ではないが、これらの層があると発光性能が一段と向上する。また、前記構成の素子においては、いずれも基板に支持されていることが好ましく、該基板については特に制限はなく、従来EL素子に慣用されているもの、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英などからなるものを用いることができる。

【0039】このEL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどの誘電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電

極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10 nmないし1 μm、好ましくは10~200 nmの範囲で選ばれる。

【0040】一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、Al/AlO<sub>x</sub>、インジウムなどが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10 nmないし1 μm、好ましくは50~200 nmの範囲で選ばれる。なお、このEL素子においては、該陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であることが、発光を透過するため、発光の取出し効率がよく好都合である。

【0041】本発明の化合物を用いるEL素子の構成は、前記したように、各種の態様があり、前記(2)又は(3)の構成のEL素子における正孔注入輸送層は、正孔伝達化合物からなる層であって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入輸送層を陽極と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。その上、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入輸送層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積されEL素子の発光効率を向上させ、発光性能の優れたEL素子とする。

【0042】前記正孔注入輸送層に用いられる正孔伝達化合物は、電界を与えられた2個の電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、該正孔を適切に発光層へ伝達しうる化合物であって、例えば10<sup>4</sup>~10<sup>6</sup> V/cmの電界印加時に、少なくとも10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/(V·秒)の正孔移動度をもつものが好適である。このような正孔伝達化合物については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導電材料において、正孔の電荷輸送材として慣用されているものやEL素子の正孔注入輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0043】該電荷輸送材としては、例えばトリアゾール誘導体(米国特許第3,112,197号明細書などに記載のもの)、オキサジアゾール誘導体(米国特許第3,189,447号明細書などに記載のもの)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報などに記載のもの)、ポリアリールアルカン誘導体(米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,5

42,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報などに記載のもの)、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体(米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報などに記載のもの)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報などに記載のもの)、アリールアミン誘導体(米国特許第3,567,450号明細書、同3,180,703号明細書、同3,240,597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号明細書、同4,175,961号明細書、同4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書などに記載のもの)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書などに記載のもの)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書などに記載のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報などに記載のもの)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報などに記載のもの)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報などに記載されているもの)、スチルペル誘導体(特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報などに記載のもの)などを挙げることができる。

【0044】これらの化合物を正孔伝達化合物として使用することができるが、次に示すボルフィリン化合物(特開昭63-295695号公報などに記載のもの)及び芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-

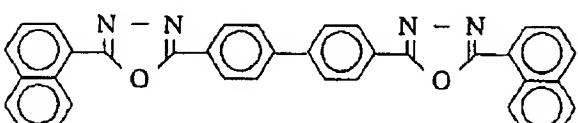
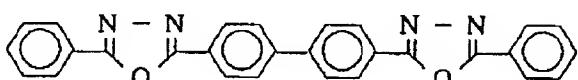
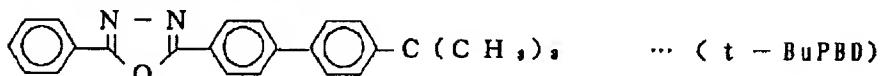
27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報などに記載のもの)、特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0045】該ボルフィリン化合物の代表例としては、ボルフィリン；5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ボルフィリン銅(II)；5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ボルフィリン亜鉛(II)；5, 10, 15, 20-テトラキス(ベンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ボルフィリン；シリコンフタロシアニンオキシド；アルミニウムフタロシアニンクロリド；フタロシアニン(無金属)；ジリチウムフタロシアニン；銅テトラメチルフタロシアニン；銅フタロシアニン；クロムフタロシアニン；亜鉛フタロシアニン；鉛フタロシアニン；チタニウムフタロシアニンオキシド；マグネシウムフタロシアニン；銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。また該芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン；N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン；2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン；1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン；N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン；1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン；ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン；ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン；N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン；N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル；4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル；N, N, N-トリ(p-トリル)アミン；4-(ジ-p-トリルアミン)-4'-(4-(ジ-p-トリルアミン)スチリル)スチルベン；4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン；3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベン；N-フェニルカルバゾールなどが挙げられる。

【0046】上記EL素子における該正孔注入輸送層は、これらの正孔伝達化合物一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記層とは別種の化合物からなる正孔注入輸送層を積層したものであってもよい。一方、前記(3)の構成のEL素子における電子注入層(電子注入輸送層)は、電子伝達化合物から

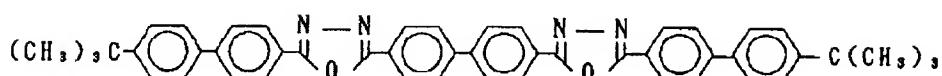
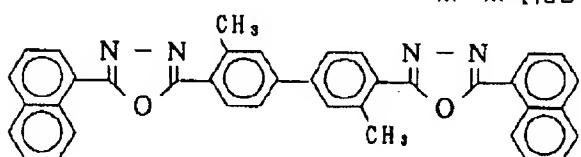


ビレニレン基などが挙げられる。また、置換基としては炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基又はシアノ基などが挙げられる。この一般式(I)又は(III)で表される化合物は、薄膜形成性のもの\*



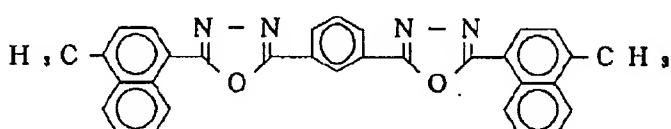
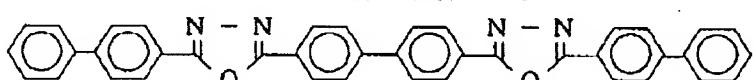
【0058】

※※【化26】



【0059】

★★【化27】



【0060】など、「Appl. Phys. Lett.」第55巻、第1489ページ(1989年)に開示されているオキサジアゾール誘導体などを挙げることができる。なお、正孔注入輸送層及び電子注入層は電荷の注入性、輸送性、障壁性のいずれかを有する層であり、上記した有機材料の他にSi系、SiC系、CdS系などの結晶性ないし非結晶性材料などの無機材料を用いることもできる。有機材料を用いた正孔注入輸送層及び電子注入層は、発光層と同様にして形成することができ、無機材料を用いた正孔注入輸送層及び電子注入層は真空蒸着法やスパッタリングなどにより形成できるが、有機及び無機のいずれの材料を用いた場合でも発光層のときと同様の理由から真空蒸着法により形成することが好ましい。

【0061】次に、本発明のEL素子を作製する好適な

\*が好ましい。一般式(II)又は(III)で表される化合物の具体例としては、

【0057】

【化25】

40 方法の例を、各構成の素子それぞれについて説明する。前記の陽極/発光層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは10~200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製したのち、この上に発光材料である一般式(I)で表されるスチリルアミン化合物の薄膜を形成させ、発光層を設ける。該発光材料の薄膜化の方法としては、例えばスピニコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、蒸着法が好ましい。該発光材料の薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件50 は、使用する発光層に用いる有機化合物の種類、分子堆

積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度50～400°C、真空度10<sup>-5</sup>～10<sup>-3</sup>Pa、蒸着速度0.01～50nm/sec、基板温度-50～+300°C、膜厚5nmないし5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。次にこの発光層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは50～200nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、発光層、陽極の順に作製することも可能である。

【0062】また、一対の電極間に正孔注入輸送材料、発光材料、電子注入材料を混合させた形で電極間に挟持させ発光層とした、陽極／発光層／陰極からなる素子の場合の作製方法としては、例えば適当な基板の上に、陽極用物質からなる薄膜を形成し、正孔注入輸送材料、発光材料、電子注入材料、ポリビニルカルバゾールなどの接着剤などからなる溶液を塗布するか、又はこの溶液から浸漬塗工法により薄膜を形成させ発光層とし、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させるものがある。ここで、作製した発光層上に、さらに発光層の材料となる素子材料を真空蒸着し、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させてもよい。あるいは、正孔注入輸送材料、電子注入材料及び発光材料を同時蒸着させ発光層とし、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させてもよい。

【0063】次に、陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず、陽極を前記のEL素子の場合と同様にして形成したのち、その上に、正孔伝達化合物からなる薄膜をスピニコート法などにより形成し、正孔注入輸送層を設ける。この際の条件は、前記発光材料の薄膜形成の条件に準じ

ればよい。次に、この正孔注入輸送層の上に、順次発光層及び陰極を、前記EL素子の作製の場合と同様にして設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においても、作製順序を逆にして、陰極、発光層、正孔注入輸送層、陽極の順に作製することも可能である。さらに、陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入層／陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず、前記のEL素子の作製の場合と同様にして、陽極、正孔注入輸送層、発光層を順次設けたのち、この発光層の上に、電子伝達化合物からなる薄膜をスピニコート法などにより形成して、電子注入層を設け、次いでこの上に、陰極を前記EL素子の作製の場合と同様にして設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においても、作製順序を逆にして、陽極、電子注入層、発光層、正孔注入輸送層、陽極の順に作製してもよい。

【0064】このようにして得られた本発明の有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧1～30V程度を印加すると、発光が透明又は半透明の電極側より観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0065】

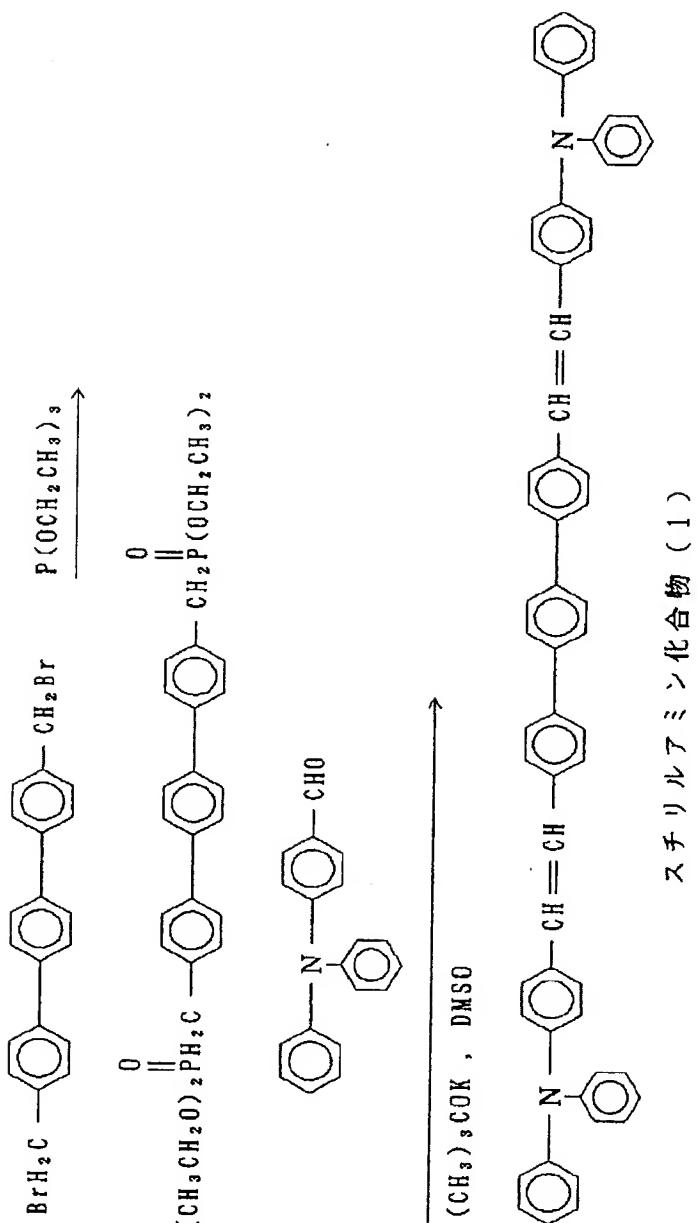
【実施例】更に、本発明を製造例及び実施例により詳しく説明する。

製造例1 スチリルアミン化合物の製造

次に示す反応式に従ってスチリルアミン化合物(1)を製造した。

【0066】

【化28】



【0067】4,4' - ビス (プロモメチル) - 1,1' : 4',1" - ターフェニル 8.3 g (0.02 モル) と 亜リン酸トリエチル 10.6 g (0.064 モル) とを 1 25 °C で 反応させたのち、n-ヘキサン 100 ミリリットルで洗浄後、白色沈殿を得た。得られた白色沈殿は 収量 10 g (収率 94 %)、融点 158 ~ 160 °C であった。また、プロトン核磁気共鳴 (<sup>1</sup>H-NMR、基準: テトラメチルシラン (TMS)、溶媒: CDCl<sub>3</sub>) 測定の結果、  
 $\delta = 7.1 \sim 7.3 \text{ ppm}$  (m, 12 H, 中心のターフェニレン環の H)  
 $\delta = 4.0 \text{ ppm}$  (q, 8 H, エトキシ基の -CH<sub>2</sub> の H)

$\delta = 3.2 \text{ ppm}$  (d, 4 H, <sup>31</sup>P - CH<sub>2</sub> カップリングの H, J = 20 Hz)  
 $\delta = 1.2 \text{ ppm}$  (t, 12 H, エトキシ基の -CH<sub>3</sub> の H)  
 であった。次に、このホスホン酸エステル 1.9 g (0.035 モル)、4-(N,N-ジフェニルアミノ)ベンズアルデヒド 2.5 g (0.0091 モル) 及びカリウム t-ブトキシド 0.86 g (0.0077 モル) をジメチルスルホキシド (DMSO) 30 ミリリットルに懸濁し、室温 (20 ~ 25 °C) にて反応させた。得られた反応物を 一晩放置後、メタノール 40 ミリリットルと水 10 ミリリットルとの混合液を添加し、析出した黄色粉末をろ過して得られたろ塊をシリカゲルカラムにて精製した。そ

の結果、得られた黄色粉末は収量1.5 g (収率55%)、融点272.5~274°Cであった。さらに、この黄色粉末をポート温度350°Cにて昇華精製し、これをトルエン再結晶したものをサンプルとして用いた。また、プロトン核磁気共鳴 [<sup>1</sup>H-NMR、基準: テトラメチルシラン (TMS)、溶媒: CDCl<sub>3</sub>] 測定の結果、

$\delta$  = 6.9~7.6 ppm (m, 4 H, 中心ターフェニレン、ビニル、末端トリフェニルアミンのH)

であった。元素分析の結果 [( )は計算値]、C<sub>58</sub>H<sub>10</sub>, N<sub>2</sub>として

C: 90.72% (90.59%)

H: 5.57% (5.77%)

N: 3.71% (3.64%)

であった。さらに、質量分析の結果

m/z = 768 (M<sup>+</sup> : z = 1), 384 (M<sup>2+</sup> : z = 2)

であった。以上から、目的のスチリルアミン化合物 (1) が得られていることが確認された。

【0068】製造例2~7

製造例1において、対応するアルデヒド及びホスホン酸エステルを第1表に示すように変えた以外は、製造例1と同様な操作を行い、第1表に示す物性を有する各種化合物を製造した。

【0069】

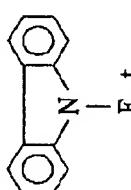
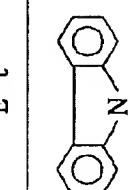
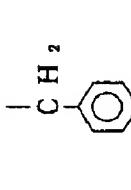
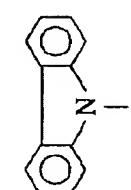
【表1】

第1表-1  
ホスホン酸エスチルの種類

製造例	アルデヒドの種類	ホスホン酸エスチルの種類
2		
3		
4		
5		

E t : - CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>

第1表-2

製造例	アルデヒドの種類	ホスホン酸エスチルの種類	
		6	7
6		 (EtO) <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	 (EtO) <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>
7			

【0071】  
【表3】

10

20

30

第1表-3

製造例	化合物の種類	化 合 物 の 特 性	
		性 状	融 点 (°C)
2	(2)	黄色粉末 (緑色蛍光)	232～234.5
3	(3)	黄色粉末 (青緑蛍光)	314.5～316
4	(13)	淡黄色粉末 (青緑蛍光)	300<
5	(14)	淡黄白色粉末 (青色蛍光)	284～285
6	(15)	白色粉末 (青紫蛍光)	300<
7	(16)	黄色粉末 (緑色蛍光)	300<

## 【0072】実施例1（発光材料としての検討）

25 mm × 75 mm × 1.1 mm のガラス基板上に蒸着法により厚さ 100 nm のITO膜（陽極に相当）を設けたものを透明支持基板とした。この透明支持基板をイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄し、さらに純水中で5分間超音波洗浄したのち、UVイオン洗浄器（サムコインターナショナル社製）にて基板温度 150 °C で 20 分間洗浄した。この透明支持基板を乾燥空素ガスで乾燥して市販の蒸着装置（日本真空技術（株）製）の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートに N, N' - ビス (4-メチルフェニル) - N, N' - ジフェニル - [1, 1' - ピフェニル] - 4, 4' - ジアミン（以下、TPD（P）と略す。）を 200 mg 入れ、さらに別のモリブデン製の抵抗加熱ポートに製造例1で得られた化合物（1）で表される 4, 4" - ビス [2 - {4 - (N, N - ジフェニルアミノ) フェニル} ピニル] - 1, 1' : 4', 1" - ターフェニル（DPAVTPと略す。）を 200 mg 入れた。

【0073】次いで、真空槽を  $4 \times 10^{-4}$  Pa で減圧したのち、TPD（P）の入った前記加熱ポートに通電して 215 °C まで加熱し、蒸着速度 0.1 ~ 0.3 nm / 秒で TPD（P）を蒸着して膜厚 60 nm の TPD（P）層を設けた。この際の基板温度も室温であった。このようにして設けた TPD（P）層が、正孔注入輸送層に該当する。次いで、DPAVTP の入った前記加熱ポートに通電して 350 °C まで加熱し、蒸着速度 0.1 ~ 0.3 nm / 秒で上記 TPD（P）層の上に蒸着して膜厚 40 nm の発光層を設けた。

【0074】次に、これら 2 層の有機物層を積層した透

明支持基板を真空槽から取り出し、発光層の上にステンレススチール製のマスクを配置して再び基板ホルダーに固定した。次いで、モリブデン製の抵抗加熱ポートにトライス（8-キノリノール）アルミニウム（以下、A1q<sub>1</sub> と略す。）を 200 mg を入れて真空槽にて蒸着した。さらに、マグネシウムリボン 1 g を入れたモリブデン製の抵抗加熱ポートと銀ワイヤー 500 mg を入れたタンクステン製バスケットとを真空槽に装着した。その後、真空槽を  $1 \times 10^{-4}$  Pa まで減圧した。減圧後、A1q<sub>1</sub> を入れたポートを 270 °C まで加熱し、蒸着速度 0.1 ~ 0.3 nm / 秒で発光層上に A1q<sub>1</sub> を蒸着して膜厚 20 nm の A1q<sub>1</sub> 層（電子注入層に相当）を設けた。続けて、銀ワイヤー入りのバスケットに通電して蒸着速度 0.1 nm / 秒で銀を蒸着させると同時にマグネシウムリボン入りのポートに通電して蒸着速度 1.4 ~ 2.0 nm / 秒でマグネシウムを蒸着した。この二元同時蒸着により、A1q<sub>1</sub> 層上に膜厚 150 nm のマグネシウム - 銀層（陰極に相当）が形成された。この素子の ITO 電極を陽極とし、マグネシウム - 銀層を陰極として、直流 4 V を印加したところ、電流密度が 15.9 ミリアンペア / cm<sup>2</sup> の電流が流れ、ピーク波長 500 nm の青気味緑色の発光を得た。このときの輝度は 82 cd / m<sup>2</sup> であり、発光効率は 0.4 ルーメン / W であった。得られた発光は、DPAVTP の固体蛍光（入射波長 = 500 nm）とほぼ一致することから DPAVTP からの発光と確認された。作製した素子について、空気中に放置した結果、一ヶ月間経過しても結晶化することなく、均一な薄膜が維持されていた。

【0075】実施例 2 ~ 7（発光材料としての検討）

実施例1において、発光材料として第2表に示す化合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施した。  
その結果を第2表に示す。

\*  
第 2 表

実施例	発光材料 化合物の種類	電 壓 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光色
2	(2)	8	20	100	青緑
3	(3)	7	35	210	緑気味青
4	(13)	7	40	180	緑気味青
5	(14)	6.5	25	100	緑気味青
6	(15)	5.6	25	130	青
7	(16)	7.5	35	300	青

【0077】また、得られた素子は、空気中に放置した結果、いずれも一ヶ月間経過した後も結晶化は観察されなかった。

【0078】実施例8（正孔注入輸送材料としての検討）

25 mm × 75 mm × 1.1 mm のガラス基板上に、ITOを蒸着法にて100 nm の厚さで製膜したもの〔HOYA（株）製〕を透明支持基板とした。次いで、この透明支持基板をプロピルアルコール、純水、イソプロピルアルコールを用いて順次超音波洗浄を行ったのち、乾燥窒素を吹きつけ基板表面から溶媒を除去した。さらに、この透明支持基板をUV/O<sub>2</sub>ドライストリッパー〔サムコインターナショナル社製〕で3分間処理し、基板表面の有機物を除去した。この透明支持基板を市販の蒸着装置〔日本真空技術（株）製〕の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートに8-ヒドロキシノリンのアルミニウム錯体（Alq）を200 mg入れ、また別のモリブデン製ポートに正孔注入材料〔化合物（2）〕を200 mg入れて真空槽を1×10<sup>-4</sup> Paまで減圧した。その後、化合物（2）入りの前記ポートを330 °Cまで加熱し、蒸着速度0.1～0.3 nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60 nm の正孔注入層を製膜した。この際の基板温度は室温であった。

【0079】次いで、これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層上に、もう一つのポートよりAlqを発

20 光層として50 nm 積層蒸着した。この際のポート温度は240～250 °C、蒸着速度は0.2～0.4 nm/秒、基板温度は室温であった。このようにして積層蒸着したものを作り、ステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次に、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1 gを入れ、また別のタンクステン製の抵抗加熱フィラメントに銀500 mgを装着した。その後、真空槽を2×10<sup>-4</sup> Paまで減圧し、上記フィラメントを加熱して銀を蒸着速度0.1～0.2 nm/秒で、同時にもう一方のポートも加熱しマグネシウムを蒸着速度1～2 nm/秒で蒸着した。このようにして、マグネシウムと銀の混合金属電極を発光層上に150 nm 積層蒸着し対向電極とした。この混合金属電極を陰極、ITO電極を陽極として直流8 Vを印加した結果、電流が20 mA/cm<sup>2</sup> 程度流れ、緑色の均一光を得た。分光測定の結果、発光輝度は800 cd/m<sup>2</sup>、発光効率は1.6ルーメン/Wであった。

【0080】実施例9～11（正孔注入輸送材料としての検討）

実施例8において、正孔注入材料として第3表に示す化合物を用いたこと以外は、実施例8と同様にして実施した。その結果を第3表に示す。

【0081】  
【表5】

第 3 表

実施例	正孔注入材料 化合物の種類	電 壓 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
9	(3)	10	50	1,000
10	(14)	7	40	1,400
11	(15)	8	33	980

【0082】

【発明の効果】本発明の有機EL素子は、正孔輸送性に優れるとともに、素子化しても結晶化することのない熱

安定性の良好な特定構造のスチリルアミン化合物を含有しており、薄膜性に優れる特徴を有している。